

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P20578-PO	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/02828	国際出願日 (日.月.年) 27.05.99	優先日 (日.月.年) 28.05.98
出願人(氏名又は名称) 松下電器産業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02828

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o H01M4/66 H01M4/02 H01M4/04 H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o H01M4/66 H01M4/02 H01M4/04 H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-237955, A (三洋電機株式会社), 26, 8 月, 1992 (26.08.92)、第2頁、第1欄、第10-1 7行、及び、第3頁、第3欄、第6-20行 (ファミリー なし)	1-4, 7
A	J P, 1-120759, A (シャープ株式会社), 12, 5 月, 1989 (12.05.89)、第1頁、左下欄、第5-9 行、及び、右下欄、第16-18行 (ファミリーなし)	5-7
A	J P, 9-63564, A (古河電気工業株式会社), 7, 3 月, 1997 (07.03.97)、第2頁、第1欄、第2-10 行 (ファミリーなし)	5-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.08.99

国際調査報告の発送日

24.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. _____

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³

* Special categories of cited documents: ¹⁴

- A- document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E- earlier document but published on or after the international filing date
- L- document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O- document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P- document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T- later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X- document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- Y- document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- G- document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer

明細書

電池用極板とそれを用いた電池

5 技術分野

本発明は、電池用極板の改良とそれを用いた電池に関する。

背景技術

従来、繰り返し充放電の使用や電池組立工程注中の集電体からの活物質の剥離を防ぐために集電体表面にクロメート処理やコロナ放電処理を施すことが提案されている。(特開昭56-57261号公報、特開平7-135023号公報) また、リチウムイオン二次電池の極板製造に関して、活物質と結着剤及び増粘剤の濡れ性を改良する方法として、界面活性剤存在下で混練分散を行う方法が示されている。(特開平8-190912号公報)

15 しかしながら、上記の電池用極板においては、活物質と結着剤及び増粘剤との濡れ性を改良すると共に、活物質を塗布した後の集電体と活物質との密着性を満足させることは困難であった。そのため、高温保存後や充放電を繰り返すうちに集電体から活物質が剥離、脱落して充放電容量が低下するといった問題があった。

20 そこで、本発明は前記する従来からの課題を解決して活物質による集電体の腐食が少く、集電体からの活物質の剥離や、脱落が少くて放電容量が大きいリチウム二次電池を提供しようとするものである。

発明の開示

25 本発明は、上記のような課題を解決するもので、集電体上への活物質を主

成分とする合剤から成るペーストの塗布に先行して集電体表面にベーマイト処理を行うことを特徴とする電池用極板とそれを用いた電池を提供するものである。

5 また、本発明は、金属箔よりなる集電体に正極活物質を含んだペーストを塗布した後に乾燥して製造するリチウム二次電池用極板の製造方法において、前記のペーストの塗布に先行して、表面にクロム酸化物層を形成するクロメート処理をした集電体を用いることとしたものである。

10 本発明は、正、負極のいずれか一方の極板の集電体表面にベーマイト処理を施すかあるいは正極板の集電体表面にクロメート処理を施し、ついで集電体上に電極活物質を含んだ合剤から成るペーストを塗布した後、乾燥して極板を得るものである。この極板を使用した電池は充放電を繰り返して使用しても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることが可能である。

図面の簡単な説明

15 図 1 は本発明の一実施例による電池の断面図、図 2 は本発明の一実施例のサイクル寿命特性を比較した図、および図 3 は他の実施例のサイクル寿命特性を比較した図である。

発明を実施するための好ましい形態

20 以下、本発明の実施例として、リチウムイオン電池用正極集電体にベーマイト処理を施した場合について説明する。

(実施例 1)

25 本発明のリチウム二次電池の一実施の形態は図 1 に示すような円筒形リチウム二次電池で前記本発明により得られた極板群と電解液とこれらを収容する電池ケース 4 からなる。極板群は、シート状の前記正極用極板 1 とシー

ト状の負極用極板 2 と正極用極板 1 と負極用極板 2 との間を絶縁するシート状のセパレータ 3 と正極リード 7 と負極リード 8 と上部絶縁板 9 と下部絶縁板 10 とからなる。セパレータ 3 は多孔質ポリエチレンフィルムであり、これらが重ねられ渦巻き状に巻回されて、円筒形の電池ケース 4 内に收容されている。

電池ケース 4 は、耐有機電解液性のステンレス鋼板を深絞り成形して得ており、極板群、電解液挿入後、開口部は封口板 5 と封口板 5 と電池ケース 4 との間を絶縁しガスシールするガスケット 6 により封口されている。

まず、ベーマイト処理として正極集電体である $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にトリエタノールアミン $12\text{ cc}/1$ 溶液中に浸漬した後、 100°C で 4 時間乾燥させ、表面改質させ、酸化被膜を形成した。このとき、被膜の厚みは $0.5\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ が望ましい。これは、被膜の厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より薄い場合は、表面を改質した効果が十分得られず、活物質との密着性がそれほどよくならないためであり、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ より厚い場合は、同じ大きさの電池ケースに挿入できる活物質量が減少することによる電池容量の低下の影響が大きくなってしまうためである。

次に、正極用極板 1 の製造方法を説明する。正極活物質として LiCoO_2 粉末を 50 重量部、導電剤としてアセチレンブラックを 1.5 重量部、結着剤として PTFE 50 重量部水溶液を 7 重量部、そして、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 重量部水溶液を 41.5 重量部を配合し、混合分散して正極用の活物質を主成分とする合剤から成るペーストを得た。この正極用ペーストを本発明のベーマイト処理をしたアルミニウム箔上にダイコーターを用いて両面に塗布して、乾燥後、さらに PTFE の熔融温度である $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ で正極用極板を加熱して集電体と正極合剤層の密着性を改良させる。この後、厚み 0.18 mm に圧延し、切断して本発明のシート状

の正極用極板 1 を作成した。

負極用極板 2 の製造方法を説明する。負極活物質として鱗片状黒鉛粉末 50 重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 重量部を水 99 重量部に溶解した水溶液 45 重量部、そして、結着剤としてスチレンブタジエン
5 ゴム 5 重量部を配合し混合分散して負極用ペーストを作成した。得られた負極用ペーストをダイコーターを用いて厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極用極板 2 を作成した。

電解液は、炭酸エチレン 30 vol % と炭酸ジエチル 50 vol % とプロピオン酸メチル 20 vol % との混合液に LiPF_6 を 1 mol/l の濃度
10 に溶解したものからなる。この電解液は、電池ケース内に収容され、正極活物質層および負極活物質層内に含浸されて、電池反応において、多孔質セパレータ 3 の微小孔を通して正極用極板 1 と負極用極板 2 との間のリチウムイオンの移動を担う。

前記正極用極板 1 を用いて電池を作成し、そのサイクル特性を確認した。
15 電池は、直径 17 mm、高さ 50 mm のサイズのものを作成した。

その比較例として、正極集電体表面にベーマイト処理を行わない他は同様にして電池を作成した。

本発明の電池と比較例の電池について、充電は 4.1 V まで 500 mA の定電流で行い、4.1 V になった時点で 4.1 V の定電圧充電に切り換え、
20 充電時間の合計を 2 時間とし、放電は、 20°C 中で 720 mA で行い、放電電位が 3.0 V になった時点で放電を終了して 1 サイクルとし、次の充電を開始した。このようにして、充放電を繰り返したときの前記本発明の電池と比較例の電池のサイクル寿命特性を縦軸に容量維持率、横軸にサイクル数をとって図 2 に示した。図 2 より本発明の電池は比較例の電池より充放電を繰り返しても容量の劣化が少なくサイクル特性に優れていることがわかった。
25

これは、本発明の電池において、正極集電体表面にベーマイト処理を行うことで集電体表面が針状構造を有し、この部位に高分子であるPTFEが三次元的にからまり、アンカー効果が発現することで集電体と活物質を主成分とする合剤層との密着性が改良されるためと考えられる。これにより、充放電を繰り返して活物質を含む合剤層が膨張収縮しても合剤層が集電体からはがれにくくなる。

また、これら本発明の電池と比較例の電池を充電状態で60℃中に20日間保存した後、常温で数回充放電を繰り返し、720mAで放電し、電圧が3.0Vに達するまでの容量を求め、その保存前の容量に対する割合を表1に示した。

(表1)

高温保存特性	本発明の電池	比較例
(保存後の容量／保存前の容量)×100(%)	98	93

表1に示すとおり、高温保存においても本発明の電池は容量の劣化が少ないことがわかった。

本実施例ではリチウム二次電池用の正極用集電体にベーマイト処理を施した場合を示したが、ベーマイト処理を施すのは負極用集電体でもよくまた、他の電池系の極板に適用しても同様の効果が得られる。

(実施例2)

正極用極板1の製造は実施例1のベーマイト処理したアルミニウム箔の代わりに、あらかじめクロム酸化物層を表面に形成するクロメート処理をしたアルミニウム箔を用いた以外は実施例1と同様に行った。

負極用極板2に用いる負極用ペーストの製造は実施例1と同様に行った。得られた負極用ペーストをダイコーターを用いて厚さ50μmの銅箔からな

る負極集電体の両面に塗布乾燥し、厚み0.2 mmに圧延し、切断してシート状の負極用極板2を作製した。

また、電解液は実施例1と同様のものを用いた。

前記の正極用極板1を用いて実施例1と同様に電池を作製し、そのサイクル特性を確認した。電池は、直径17 mm、高さ50 mmの寸法のものを作製した。

また、比較例として、正極集電体の表面にクロメート処理を行わず、他は同じ製造方法で作製した正極板を用いたリチウム二次電池と、本発明の製造法により製造した正極板を備えたリチウム二次電池のサイクル寿命特性を図3に示す。

実施例1と同様に、充電は500 mAの定電流で行い4.1 Vになった時点で4.1 Vの定電圧充電に切り換え、合計2時間充電を行った。放電は20℃720 mAで行い、放電電位が3.0 Vになった時点で放電を終了し次の充電を開始した。この図より本発明の製造方法によるリチウム二次電池の正極用極板を備えた電池は、従来の方法により製造したリチウム二次電池の正極用極板を有する電池と比較して、充放電を繰り返しても容量の劣化が少なくサイクル特性に優れていることがわかる。

これは、本発明の製造方法により得たリチウム二次電池の正極用極板を備えた電池は、正極集電体表面をクロメート処理を行うことで、クロメート処理した集電体表面の被膜は腐食するものの活物質を主成分とする合剤層が集電体に直接には接しないため合剤層による集電体の腐食を低減し、腐食反応時に界面付近で発生する水素ガスの生成を抑制することができるので正極合剤層と集電体との密着性が改良されたためで、これにより、充放電での正極合剤層の膨脹収縮によっても正極合剤層が集電体から剥れ難くなったことが原因である。

また、正極集電体にアルミニウム箔を用いるとクロメート処理により、表面が適度に腐食されるため、その結果、表面にアンカー効果を生じ正極合剤層との密着が格段に改良される。他方、集電体に鉄箔を用いた場合にはクロメート処理によるアンカー効果は小さい。

- 5 これらの正極用極板を備えたりチウム二次電池を充電状態で60℃20日間保存し、その後常温にて数回充放電を行った後、720mAで放電を行い電圧が3.0Vに達するまでの容量を求め、その保存前の容量に対する割合を表2に示した。

(表2)

高温保存特性	本発明の電池	比較例
(保存後の容量／保存前の容量)×100(%)	99	93

10

表2に示すとおり、高温保存においても本発明の製造方法により製造した正極用極板を備えたりチウム二次電池は容量の劣化が少なくなることが明らかとなった。

15 産業上の利用可能性

- 以上説明したように本発明によれば、充放電を繰り返して使用する際、充放電容量の劣化や保存特性の劣化を極めて小さく抑えることができる。また、高温下に長期間放置するような厳しい条件下においても充放電容量の劣化を小さく抑えることができる。また、電池組立工程中の極板の集電体からの活物質を主成分とする合剤層の剥離が抑えられ、作業性を改善することができる。
- 20

請求の範囲

1. 正、負極用極板の少なくとも一方に、表面にペーマイト処理を施した集電体を用いたことを特徴とする電池用極板。
- 5 2. 請求の範囲第1項記載の電池用極板を用いた電池。
3. ペーマイト処理により集電体表面に形成した被膜の厚みが0.5～5 μm である請求の範囲第1項記載の電池用極板。
4. ペーマイト処理により集電体表面に形成した被膜の厚みが0.5～5 μm である請求の範囲第2項記載の電池。
- 10 5. 正極板に、表面にクロメート処理を施した集電体を用いたことを特徴とする電池用極板。
6. 金属箔よりなる集電体に電極活物質を含んだペーストを塗布した後に乾燥して製造するリチウム二次電池用正極板の製造方法において、前記するペーストの塗布に先行して前記集電体の表面にあらかじめクロム酸化物層を形成するクロメート処理をすることを特徴とするリチウム二次電池
- 15 用正極板の製造方法。
7. 請求の範囲第6項記載の製造方法で製造された正極板を備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

要約書

充放電を繰り返して使用している間に、集電体から活物質が剥離して充放電容量の低下や負荷特性の劣化を抑制するための電池を提供する。電池用極

- 5 板の集電体表面にペーマイト処理またはクロメート処理を施すことで、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を極めて小さく抑えることができる。

10

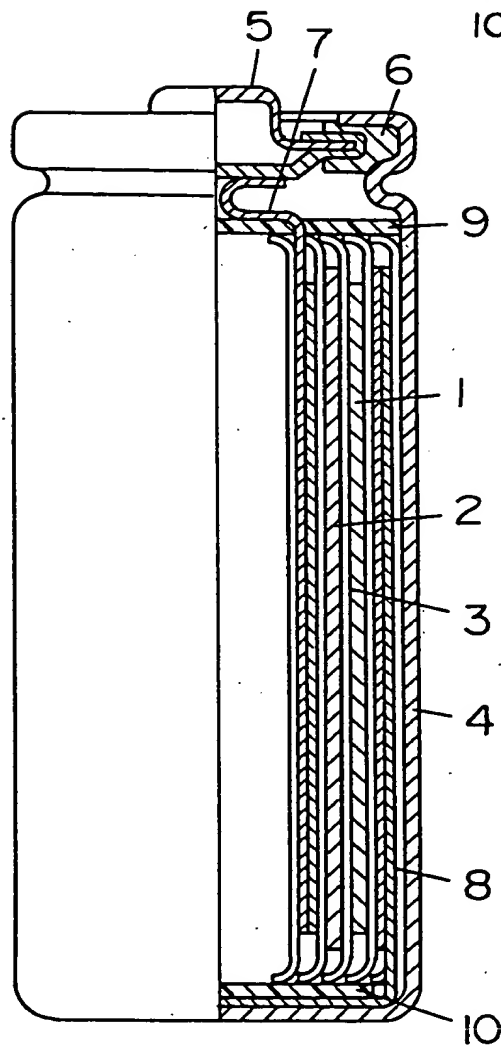
15

20

25

Fig 1

- 1 --- 正極用極板
- 2 --- 負極用極板
- 3 --- セパレータ
- 4 --- 電池ケース
- 5 --- 封口板
- 6 --- ガasket
- 7 --- 正極リード
- 8 --- 負極リード
- 9 --- 上部絶縁板
- 10 --- 下部絶縁板



2/3

Fig 2

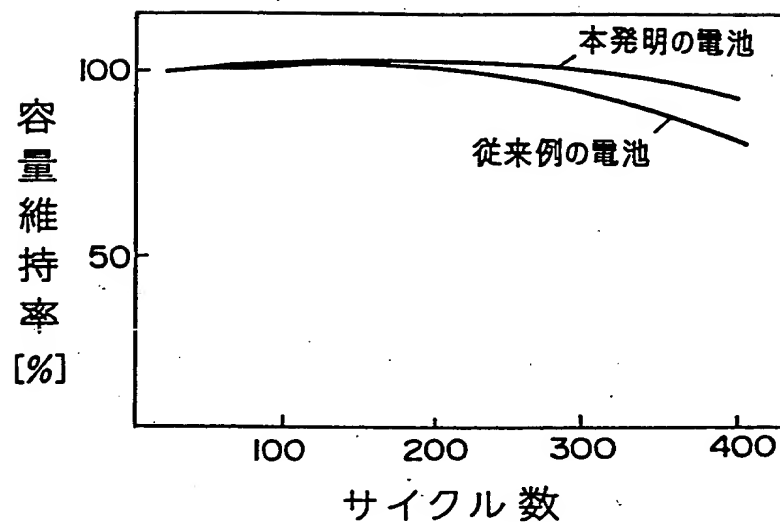
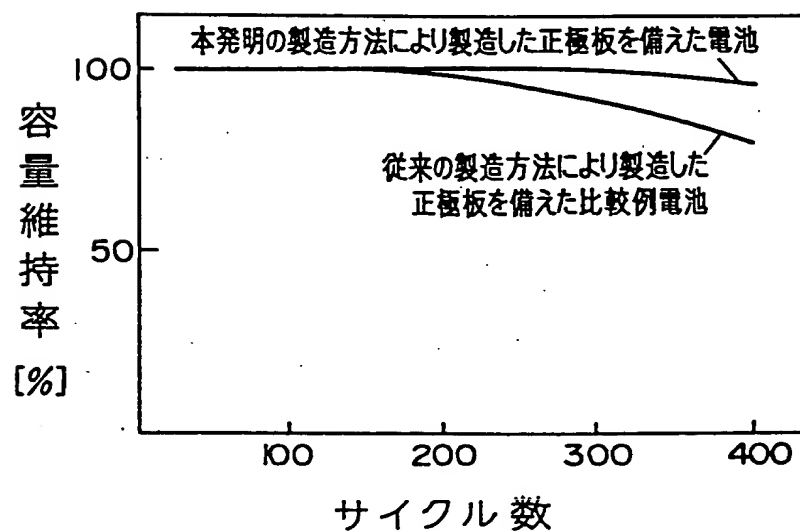


Fig 3



図面の参照符号の一覧表

1. 正極用極板
2. 負極用極板
3. セパレータ
4. 電池ケース
5. 封口板
6. ガスケット
7. 正極リード
8. 負極リード
9. 上部絶縁板
10. 下部絶縁板

09/463565

CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL" (37 CFR 1.10)

Applicant(s): T. Hashimoto et al.

Docket No.
PCT/PTO 27 JAN 2000
MAT-7886USSerial No.
To Be AssignedFiling Date
HerewithExaminer
To Be AssignedGroup Art Unit
To Be Assigned

Invention: BATTERY PLATE AND BATTERY

I hereby certify that this PCT National Stage Application with Form PTO 1390 and its enclosures
(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under
37 CFR 1.10 in an envelope addressed to: The Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on
27 January 2000
(Date)

Kathleen Libby

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)



(Signature of Person Mailing Correspondence)

EL512197405US

("Express Mail" Mailing Label Number)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.